

На правах рукописи

Рогов Олег Юрьевич

**Формирование и исследование хиральных фотонных
наноструктур методами электронной и ионной микроскопии**

Специальность 01.04.07 —
«Физика конденсированного состояния»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2019

Работа выполнена в лаборатории электронной микроскопии Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук».

Научный руководитель: **Артемов Владимир Викторович**,
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Официальные оппоненты: **Аронзон Борис Аронович**,
доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

Боргардт Николай Иванович,
доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», факультет наук о материалах

Защита состоится « » 2020 г. в часов минут на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке, а также на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН <https://www.kif.ras.ru>.

Автореферат разослан « » г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.114.01,
канд. физ.-мат. наук

Фролов Кирилл Владимирович

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Структурирование поверхностей в субмикронных масштабах, создание кластеров и массивов наночастиц для формирования наноструктур для видимого диапазона спектра являются одними из наиболее перспективных и динамично развивающихся направлений современной фотоники [1]. Существующие технологии обработки поверхности делают возможным изготовление метаматериалов — искусственно сформированных периодических структур, характеризующихся свойствами, формой и взаимным расположением отдельных элементов. Такие материалы представляют особый интерес для фотоники, поскольку обладают электромагнитными свойствами, не встречающимися в природе [2]. Современные оптические метаматериалы доказали свою высокую эффективность при использовании в качестве оптических спектральных и поляризационных фильтров [3–6], решении задач усиления стимулированной эмиссии [7], при детектировании концентрации газов [8], биологических объектов и химических соединений [9].

Изготовление таких оптических структур в субмикронном масштабе требует решения ряда сложных технологических задач, для решения которых применяются высокоэффективные и современные отработанные методики изготовления как планарных, так и трехмерных наноструктур: лазерная двухфотонная литография [10], осаждение при угле скольжения [11], литография наносферами [12], литография фокусированным ионным пучком (ФИП) с использованием ионов галлия [13], гелия [14], золота [15]. На сегодняшний день технология ФИП сравнительно проста и доступна в реализации на коммерческих двулучевых микроскопах и специализированных ФИП-литографах. В таких устройствах обеспечивается прецизионный контроль процесса литографии, что позволяет достичь высокого пространственного разрешения для субволновых наноструктур [16]. Использование программируемых цифровых шаблонов позволяет изготавливать наноструктуры сложной трехмерной геометрической формы, трудно достижимой другими методами литографии субмикронных структур [4; 17; 18]. Необходимость совершенствования существующих методов литографии оптических наноструктур, разработки новых подходов изготовления и исследования структуры сформированных фотонных хиральных наноструктур в тонких слоях благородных металлов и полупроводников определяет актуальность темы настоящей диссертационной работы.

Целью данной работы является формирование хиральных фотонных наноструктур в тонких слоях серебра и структурах вида кремний-на-сапфире (КНС) с использованием фокусированного ионного пучка (ФИП), обладающих высоким оптическим пропусканием, круговым дихроизмом и оптическим вращением в видимом диапазоне светового спектра, и исследование изготовленных наноструктур методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновского микроанализа.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Определить оптимальные параметры ФИП-литографии единичных наноструктур и их двумерных массивов в тонких слоях серебра и кремния. Подготовить программируемые цифровые шаблоны формирования наноструктур по трехмерным моделям.
2. Изготовить по запрограммированным шаблонам методом ФИП: щелевые решетки в свободноподвешенных пленках из серебра; массивы хиральных фотонных наноструктур в тонких свободноподвешенных серебряных пленках и на подложке из стекла.
3. Исследовать методами РЭМ изготовленные щелевые решетки в свободноподвешенных пленках из серебра; массивы хиральных фотонных наноструктур в тонких свободноподвешенных серебряных пленках и на подложке из стекла.
4. Изготовить по запрограммированным шаблонам методом ФИП хиральные фотонные наноструктуры симметрии 4 порядка в кремнии в платформе КНС.
5. Исследовать методами РЭМ и ПЭМ изготовленные хиральные фотонные наноструктуры симметрии 4 порядка в кремнии в платформе КНС.
6. Предложить способ уменьшения толщины нарушенного слоя в обработанном ФИП кремнии с помощью термического окисления с сохранением симметрии наноструктуры.
7. Методами трехмерной РЭМ и ФИП томографии определить рельеф наноструктур, изготовленных в платформе КНС.

Научная новизна:

1. Впервые методом ФИП по запрограммированным цифровым шаблонам изготовлены массивы хиральных фотонных наноструктур в свободноподвешенной серебряной пленке с симметрией 4 порядка. Структуры обладают экстремальными значениями кругового дихроизма и оптического вращения.
2. Впервые методом ФИП по запрограммированным цифровым шаблонам изготовлены массивы фотонных хиральных наноструктур с симметрией 3, 4 и 6 порядка в пленке серебра на подложке из стекла. Структуры обладают экстремальными значениями кругового дихроизма и оптического вращения.
3. Впервые методом ФИП в платформе КНС изготовлены хиральные наноструктуры симметрии 4 порядка; с применением технологии термического окисления с сохранением симметрии наноструктуры получено значительное повышение оптического пропускания, оптического вращения и кругового дихроизма.

4. Впервые методами растровой электронной и ионной, просвечивающей микроскопии и рентгеновского микроанализа выполнены исследования фотонных хиральных наноструктур на основе кремния в платформе КНС до и после их термического окисления.
5. Впервые методами трехмерной ФИП-томографии определен рельеф хиральных фотонных наноструктур в платформе КНС после термического окисления в виде трехмерной модели.

Практическая значимость Предложен комплекс методов разработки, изготовления и структурной диагностики наноструктур для видимого диапазона: растровая и просвечивающая электронная микроскопия, анализ изображений РЭМ и ПЭМ для изучения метаматериалов в тонких слоях благородных металлов и полупроводников, трехмерная ФИП-томография.

Результаты, полученные в работе, применимы для промышленного изготовления оптических метаматериалов с экстремальными показателями оптического вращения и кругового дихроизма. Исследование влияния имплантации галлия при использовании ФИП для обработки эпитаксиальных структур КНС и предложенный технологический подход к уменьшению нарушенного слоя в кремнии с сохранением симметрии наноструктур обладают высоким прикладным потенциалом для создания новых функциональных материалов и решения широкого спектра практических задач в современной оптике.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Применение метода ФИП по программируемым цифровым шаблонам для формирования хиральных фотонных наноструктур обеспечивает экстремальные показатели кругового дихроизма и оптического вращения:
 - Для симметрии 4 порядка, в свободноповешенных пленках серебра.
 - Для симметрии 3,4,6 порядка, в тонкой пленке серебра на подложке из стекла.
 - Для симметрии 4 порядка, в эпитаксиальной структуре кремний-на-сапфире (КНС).
2. Использование термического окисления обеспечивает значительное повышение оптической прозрачности и уменьшение нарушенного слоя кремния в хиральных фотонных наноструктурах, изготовленных с применением ФИП в КНС.
3. Симметрия определенных методом ФИП томографии хиральных фотонных наноструктур в КНС после термического окисления соответствует симметрии исходной модели.

Достоверность полученных результатов подтверждается исследованиями растровой, просвечивающей микроскопии, результатами исследований, опубликованных в авторских работах и других научных групп [19–23], проверкой

серией экспериментов оптической эллипсомерии для всех исследуемых образцов наноструктур, выполненной А. А. Ежовым в Центре коллективного пользования МГУ им. М.В. Ломоносова

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XXV Российской конференции по электронной микроскопии (Черноголовка, 2014), Международной конференции Института инженеров электротехники и электроники (IEEE) по нанотехнологиям (Рим, 2015), 1-ом Международном форуме по электронно-лучевым технологиям для микроэлектроники - "Техноюнити - ЭЛТМ 2016" (Зеленоград, 2016), XX Международной конференции Королевского Микроскопического Общества Великобритании по микроскопии полупроводниковых материалов (Оксфорд, 2017), XXVII Российской конференции по электронной микроскопии (Черноголовка, 2018), *Frontiers in Optics* (Washington, DC, 2019).

Личный вклад. Результаты диссертационной работы получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор принимал активное участие в подготовке публикаций в рецензируемых научных изданиях, а также лично представлял результаты работы в виде устных докладов на ведущих международных и российских конференциях.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 12 печатных изданиях: 6 — в журналах, рекомендованных ВАК, 6 — в тезисах докладов.

Содержание работы

Во **введении** дана оценка современного состояния методов изготовления и исследования оптических метаматериалов, обоснована актуальность работы, показана её научная и практическая значимость, сформулированы цель и задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору современных методов нанолитографии, изготовления и диагностики оптических наноструктур. В **разделе 1.1** описывается современное состояние исследований оптических наноструктур. Управление размером и формой структурных элементов позволяет эффективно достигать требуемых оптических параметров материалов, не прибегая к изменению их химического состава. На сегодняшний день интенсивно ведется работа с структурированными материалами, обладающими оптической хиральностью. Поскольку наблюдаемые эффекты оптической хиральности достаточно слабы в обычных материалах, изготовление композитных материалов, обладающих способностью к повороту вектора поляризации и экстремальным круговым дихроизмом широко востребовано в современных оптических технологиях. В этой связи большое внимание в последние годы стало уделяться созданию искусственных материалов с повышенной (аномально высокой) хиральностью [24].

В **разделе 1.2** приведён обзор основных современных методов изготовления субволновых наноструктур. Несмотря на большой выбор технологических подходов и вновь разрабатываемых методик изготовления, формирование хиральных фотонных структур с субволновыми периодами остается на сегодняшний день трудоемким процессом [25]. Широко применяемые технологии, например, электронная литография, ограничены возможностью изготовления двумерных хиральных наноструктур. Вместе с тем, отсутствие трехмерной хиральности существенно понижает величину оптического вращения (ОВ) и кругового дихроизма (КД), что может быть частично скомпенсировано планарными структурами с подложкой и только при наличии двулучепреломления. Применение многоступенчатой послойной обработки поверхности обеспечивает изготовление трехмерных хиральных объектов в микронном масштабе и, как следствие, для работы в инфракрасном диапазоне спектра.

Основное требование эффективности фотонных наноструктур, создаваемых для видимого светового диапазона – отсутствие дифракции и рассеяния. Это требование означает существенные ограничения по размерам отдельных структурных элементов, которые для функционирования в видимом диапазоне света не должны превышать 300–400 нм. Наличие у элементов трехмерной хиральности также предполагает придание им сложной объемной формы, которая подразумевает высокое пространственное разрешение при изготовлении наноструктуры. Изготовление материала, способного существенно повернуть плоскость поляризации света и отфильтровывать свет по знаку круговой поляризации, может быть широко востребовано в современных оптических технологиях.

Подробный обзор каждого технологического метода позволил выявить их преимущества и недостатки (**разделы 1.3 - 1.5**) и по результатам обзора литературы в **разделе 1.6** представлены выводы о целесообразности использования ФИП-технологии для быстрого и эффективного формирования фотонных хиральных наноструктур для последующего применения их в видимом световом диапазоне. В частности, рассматриваются особенности изготовления наноструктур в тонких слоях благородных металлов.

Вторая глава посвящена особенностям формирования цифровых шаблонов изготовления наноструктур с помощью технологии ФИП для видимого диапазона света с помощью двулучевого микроскопа.

В **разделе 2.1** рассматривается субмикронное профилирование поверхности с помощью ФИП, в **разделе 2.2** описаны образцы, используемые в экспериментах.

Формирование шаблона травления хиральных фотонных наноструктур (как отдельных наноструктур, так и массивов) с использованием стандартного набора инструментов в ПО микроскопа представляется технологически трудной задачей. В **разделах 2.3 и 2.4** описываются ограничения на разрешение на приборе, возможности решения описанных проблем: сложная трехмерная геометрия изготавливаемой наноструктуры требует задания особого регулярного

порядка травления, часто отличающегося от доступного стандартного набора шаблонов, предлагаемого управляющей программой двулучевого микроскопа. Программное обеспечение используемого в настоящем исследовании двулучевого микроскопа FEI Scios (аналогично – FEI Helios 650, 660i) дает возможность использовать встроенный графический модуль создания шаблонов травления.

Травление по заданному шаблону обладает рядом существенных преимуществ перед стандартными фигурами-шаблонами и их возможными комбинациями, что обеспечивает более качественное воспроизведение наноструктуры по подготовленному шаблону. Стандартные шаблоны не обеспечивают точное воспроизведение наноструктуры по модели. Некоторые элементы наноструктуры невозможно изготовить путем последовательной комбинации таких стандартных функций. Функционал создания массива элементов для травления доступен не для всех приборов данного класса. Порядок изготовления отдельных элементов особенно важен на больших временах травления наноструктур, когда форма изготавливаемого массива может искажаться вследствие заряда поверхности образца или дрейфа. При работе на предельных разрешениях приборов необходимо задавать порядок травления сфокусированным ионным пучком и контролировать время экспозиции в каждой точке обрабатываемой поверхности.

Рассмотрим процесс изготовления более детально. Первичная модель-прототип создается при помощи программного обеспечения "Autodesk Maya 12", в котором задается предварительная форма единичной структуры. Затем модель программируется на языке MATLAB для последующего формирования файла цифрового шаблона. Единичные элементы программно объединяются в единый массив, в котором задается порядок травления каждого элемента относительно предыдущего. Время экспозиции t_{dwt} измеряется в миллисекундах и изменяется программой по линейному закону как функция поворота угла ϕ и каждые $\pi n/2, n = 1, \dots, 4$ значение t_{dwt} принимает начальное значение, заданное пользователем микроскопа. Каждый отдельный элемент массива изготавливается от центра к краям структуры за счет изменения координат x, y для снижения перепыления материала образца внутрь изготавливаемой наноструктуры, что особенно важно при работе с продолжительными временами травления массива (до 2 часов) при токе 0.1 нА и ускоряющем напряжении 30 кВ. Контроль качества изготовления наноструктуры с использованием травления тестового массива позволяет подобрать оптимальные режимы травления ФИП и время экспозиции t_{dwt} , в зависимости поставленной задачи и выбранного материала образца.

На этом этапе выполняется последовательное заполнение массива шаблона подготовленными запрограммированными единичными элементами. Цифровой шаблон записывается в виде файла формата *.STR и загружается в двулучевой микроскоп. По завершении этого этапа производится контролируемое изготовление наноструктуры в выбранном образце. Массив координат хиральных наноструктур записывается в определенной последовательности с целью

установления последовательности порядка травления и снижения перепыления материала при продолжительном времени обработки поверхности ионным лучом (более 60 мин). Так, каждый отдельный элемент структуры изготавливается пучком ФИП от центра шаблона к его краям, затем формируются последовательно все последующие элементы периодического массива.

Структурирование поверхности в субмикронных масштабах по заданному цифровому шаблону позволяет сформировать с заданным рельефом на поверхности образца с высоким пространственным разрешением. Однако по мере приближения к значениям предельного разрешения используемого оборудования, качество изготавливаемых наноструктур может значительно снизиться. Причиной этому является конечный размер ионного пучка галлия при его фокусировке. Изготовление наноструктур сложной формы с отдельными элементами, характеризующихся размерами порядка диаметра ионного зонда, может приводить к заметным искажениям формы элементов [A1].

Поле зрения (Field-of-view, экранное количество точек) в двулучевых микроскопах FEI составляет 4096×4096 пикселей. Реальное разрешение прибора зависит от выбранного ускоряющего напряжения ионной или электронной колонны, а также тока эмиссии (одна из доступных диафрагм – для ФИП). В настоящем исследовании использовалось поле порядка 60×60 мкм² (увеличение 5000x в режиме Quad-view), что позволяет получить разрешение 4,2 нм для 1 пиксела. Здесь и далее полноэкранное увеличение соответствует выбранному режиму развертки для монитора диагональю 23 дюйма. При используемом токе 0,1 нА фактическое пространственное разрешение составит не менее 15 нм [A2].

Третья глава посвящена изготовлению хиральных фотонных наноструктур методом ФИП в тонких свободноподвешенных пленках серебра и в тонких пленках серебра на подложке из стекла.

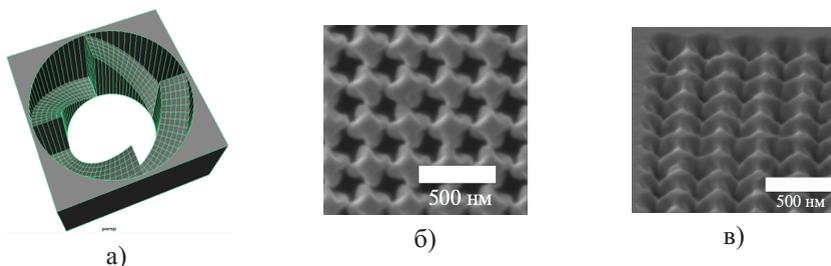


Рис. 1 — Хиральная наноструктура симметрии C4: а) 3D модель шаблона травления, б) РЭМ изображение без наклона образца, в) РЭМ изображение фрагмента массива наноструктур (получено под углом 52°).

Раздел 3.1 посвящен изготовлению массивов хиральных фотонных наноструктур в свободноподвешенной серебряной пленке толщиной 270 нм, размещенной над отверстием диаметром 1.5 мм специального держателя (для использования в двулучевом микроскопе). Наноструктуры были изготовлены

с использованием тока 30 пА и ускоряющего напряжения 30 кВ. Траектория ионного пучка и время экспозиции в процессе изготовления определялись цифровым шаблоном, заранее подготовленным в соответствие с трехмерной моделью хирального отверстия для отдельных элементов (ячеек) изготавливаемого массива. Отдельная ячейка массива выполнена в виде четырехзаходной спирали и обладает точечной симметрией C_4 . Шаблон выполнен в виде квадрата размером 72×72 элемента, размер изготовленной наноструктуры составил $27 \text{ мкм} \times 27 \text{ мкм}$ с периодом расположения элементов 375 нм. Ячейки в шаблон записываются в определенной последовательности, чтобы избежать повторного напыления материала образца и дрейфа на больших временах травления, которые достигают при указанных параметрах ФИП 1 часа и более. Каждая отдельная ячейка структуры изготавливается от центра к краям, а затем отдельными элементами заполняются последовательно все строки шаблона. Для калибровки оптического эллипсометра в свободноподвешенной пленке было также изготовлено квадратное отверстие с размерами, идентичными размерам сформированного массива

В серебряной пленке толщиной 260 нм на подложке из стекла изготовлены хиральные фотонные наноструктуры с элементами точечной симметрией C_3 , C_4 и C_6 с периодом 360 нм. Предварительно подготовленные цифровые шаблоны травления формировались с различным шагом для изготовления внутренних элементов каждой ячейки массива с различной геометрией. Для точечной симметрии C_3 порядка шаг составил 60 градусов, для C_5 – 72 градуса, для C_4 - 45 градусов и для C_6 – 30 градусов. Выбор шага обусловлен необходимостью сохранения формы и симметричного расположения элементов отдельной ячейки шаблона. При этом глубина z определяется функцией значения угла, то есть $z \propto t_{dwt}$. Чем больше значение угла, тем продолжительнее время экспозиции t_{dwt} ионного пучка. Так, для угла 0 градусов $t_{dwt} = 0$. При максимальном угле для каждого поворота одного элемента ячейки задается значение параметра t_{dwt} , соответствующее заданной максимально допустимой глубине травления z_{max} .

Размещение элементов внутри шаблона осуществляется исходя из наибольшей возможной плотности упаковки элементов на плоскости, поскольку каждый элемент шаблона выполнен в форме круга и при этом необходимо получить максимальный отклик от всего массива при его последующей оптической диагностике. При этом также учитывается влияние пересаживания материала образца при травлении. Таким образом, каждый элемент 3 и 6 порядка симметрии располагается в вершине правильных шестиугольников (Рис. 2). Элементы 4 порядка симметрии располагались в вершинах квадратной решетки. При этом весь шаблон выполнен в виде круга.

Для получения наноструктур, обладающих высоким оптическим вращением и круговым дихроизмом требуется высокая точность их изготовления методом ФИП. Ионная литография с использованием программируемых цифровых шаблонов дает возможность решить эту задачу путем установления

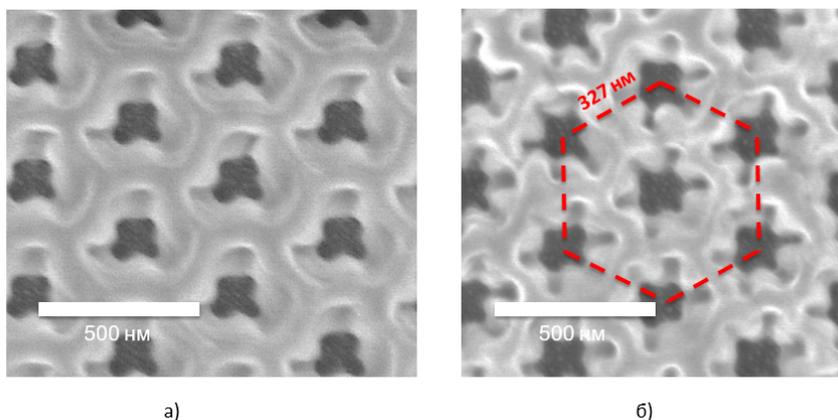


Рис. 2 — Массивы хиральных наноструктур С3 (а) и С6 (б), изготовленных в пленке из серебра на подложке. Расположение центров элементов – в вершинах правильного шестиугольника (штрих-линия)

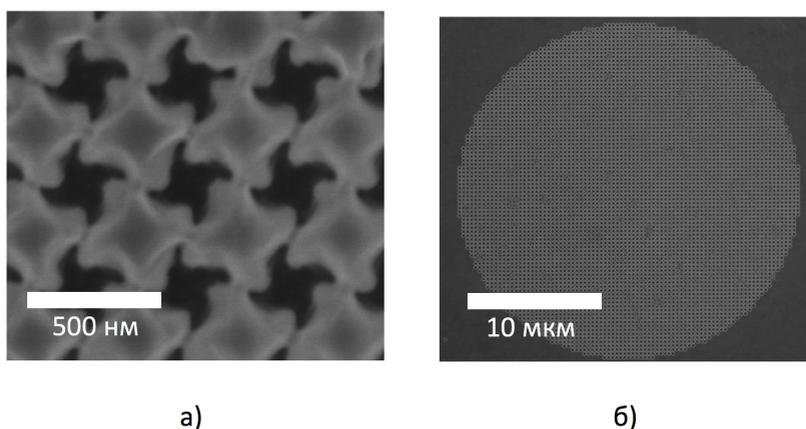


Рис. 3 — Массивы хиральных наноструктур С4, изготовленных в пленке из серебра на подложке: (а) увеличенный фрагмент и (б) – общий вид наноструктуры

порядка травления элементов структуры. Это обеспечивает эффективно контролировать форму, размеры и взаимное расположение элементов наноструктуры, получать качественные образцы для экспериментов в видимом диапазоне спектра света.

Результаты оптической диагностики рассмотрены в **разделе 3.2**. Для оптической диагностики применяется эллипсомер, который позволяет проводить измерения для нормально падающего на структуру пучка света диаметром 100

мкм – размера, достаточного для изучения отдельных массивов, изготовленных с помощью ФИП. Измеренные спектры были нормированы по уровню пропускания квадратного отверстия, изготовленного в образце для калибровки эллипсометра.

Оптическая хиральность характеризуется двумя основными параметрами оптического отклика от наноструктуры: поворотом на угол Φ , определяемого как угол между вектором поляризации падающего света и главной осью эллипса поляризации прошедшего света; эллиптичностью Ψ , которая определяется как арктангенс отношения малой и большой осей эллипса поляризации. Последний параметр может быть приведен к круговому дихроизму $D = \sin 2\Psi$ или $D = (T_R - T_L)/(T_R + T_L)$, который характеризует разницу в пропускании лево- и правополяризованного света.

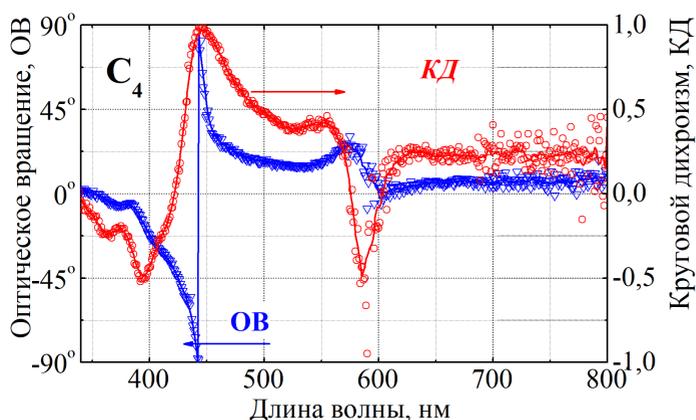


Рис. 4 – Результаты оптической эллипсометрии для хиральных наноструктур в пленке серебра на подложке из стекла различной симметрии 4 порядка

Результаты оптических экспериментов с наноструктурами в свободноподвешенной серебряной пленке показали низкую зависимость от поляризации падающего пучка и ориентации стороны нормального падения пучка света на наноструктуру. Из (Рис. 6) видно, что максимальная оптическая хиральность достигается при длине волны порядка 470 нм, когда после прохождения через наноструктуру свет обладает круговой поляризацией, то есть хиральная наноструктура функционирует как круговой поляризатор. Для сравнения, при увеличении длины волны, поляризация приближается к линейной, постепенно уменьшаясь от экстремальных значений до практически нулевых в начале ближнего инфракрасного диапазона. Для длин волн менее 500 нм структура демонстрирует умеренные показатели пропускания при длинах волн, сравнимых с периодом наноструктуры 375 нм вместе с высокими значениями оптического вращения и кругового дихроизма на длине волн 470 нм (пик кругового дихроизма).

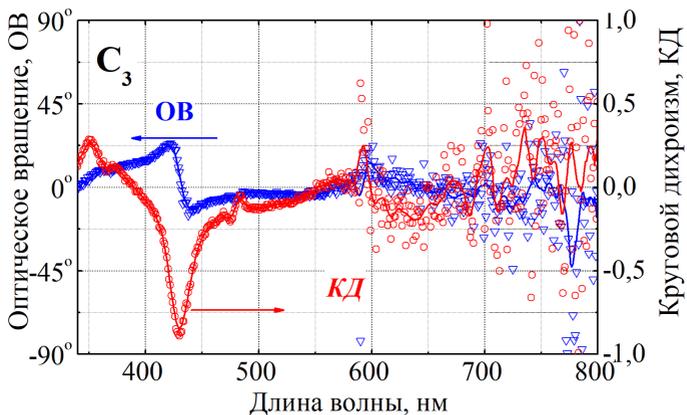


Рис. 5 — Результаты оптической эллипсометрии для хиральных наноструктур в пленке серебра на подложке из стекла различной симметрии 3 порядка

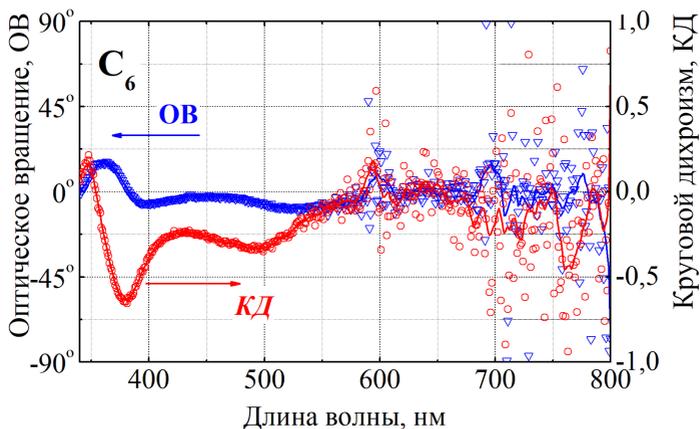


Рис. 6 — Результаты оптической эллипсометрии для хиральных наноструктур в пленке серебра на подложке из стекла различной симметрии 6 порядка

Для хиральных наноструктур с симметрией элементов C_3 , C_4 , C_6 , изготовленных в тонких слоях серебра на стеклянной подложке, также выполнена серия оптических экспериментов по измерению пропускания, оптического вращения и кругового дихроизма. Характерно, что наиболее высокие показатели демонстрируют наноструктуры симметрии C_4 , однако для симметрии C_3 и C_6 также наблюдаются пики кругового дихроизма для длин волн от $\lambda = 370$ нм до $\lambda = 450$ нм (Рис. 5, 6). Наблюдаемые показатели кругового дихроизма и оптического вращения достигают экстремальных значений в области низкого пропускания длин волн видимого диапазона (минимальное пропускание на

длине волны $\lambda = 500$ нм). С увеличением толщины образца возникает более сложный механизм поведения величин кругового дихроизма и оптического вращения.

Формирование фотонных хиральных наноструктур различной симметрии в тонких серебряных пленках позволило сделать вывод о влиянии формы изготавливаемых наноструктур, периода расположения элементов в массивах и их размеров на оптические свойства. В частности, использование технологии ФИП с помощью цифровых шаблонов обеспечивает прецизионный контроль при формировании наноструктур для современных задач плазмоники, в которых качество изготавливаемых наноструктур и их форма в значительной степени определяет уникальные физические свойства.

Четвертая глава посвящена изготовлению хиральных фотонных наноструктур в монокристаллическом кремнии (Рис. 7) на подложке из Al_2O_3 . В **разделе 4.1** рассматривается исследование и оценка влияния имплантации галлия на формирование нарушенного слоя аморфного кремния, толщины нарушенного слоя при заданном режиме травления и применению термического окисления для повышения оптической прозрачности кремния относительно исходных значений до обработки ФИП. Были проведены исследования методами просвечивающей электронной микроскопии для необработанного кремния, кремния после применения ФИП и после термического окисления [А3, А4].

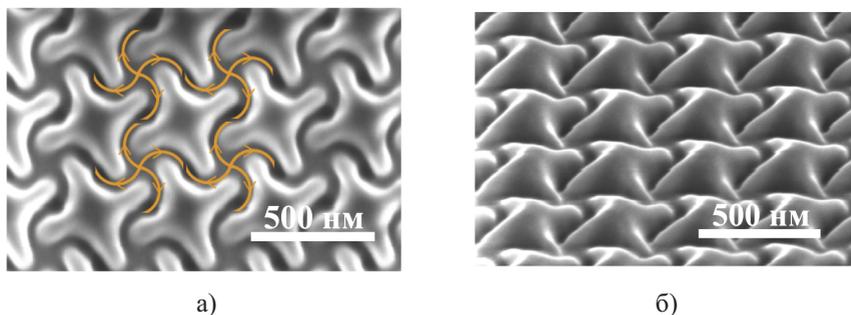


Рис. 7 — РЭМ изображения хиральной наноструктуры в платформе КНС: а) фрагмент поверхности наноструктуры под углом 0° (оранжевые линии обозначают ход ионного луча при изготовлении), б) фрагмент поверхности наноструктуры под углом 52° .

В рамках исследования были изготовлены наноструктуры в монокристаллическом кремнии, толщина слоя которого составляет 300 нм. Используемый режим работы ФИП – ускоряющее напряжение 30 кВ и ток 0,1 нА. В ходе проведения оптической диагностики полученных наноструктур, было выявлено значительное поглощение в видимом диапазоне. С целью устранения выявленных недостатков травления ионами галлия были предложены новые методики

повышения эффективности технологии при решении задач изготовления фотонных хиральных наноструктур в слоях монокристаллического кремния в структуре вида КНС.

В результате взаимодействия пучка ионов и исследуемого образца происходит имплантация ионов галлия в приповерхностные слои. Повышение тока ФИП влечет увеличение диаметра пучка и более интенсивное травление материала образца и, как следствие, более интенсивную имплантацию галлия по причине увеличения дозы облучения. Также увеличивается и количество пересаживаемого материала. Влияние пересадки материала на формирование рельефа поверхности тем выше, чем выше значения тока ионного пучка и времени экспозиции t_{dwt} . Таким образом, после облучения ФИП создаются слои, которые можно условно разделить на группы, начиная с самых отдаленных в глубину от поверхности: аморфный кремний и поликристаллический, а также более сложные по составу слои, образующиеся в результате пересадки кремния из образца и аморфизации кремния.

Появление разнородных по структуре слоев после использования ФИП в кремнии отрицательно сказывается на оптических характеристиках материала. В настоящее время нет единого представления о механизме оптических потерь в обработанном ФИП кремнии. Осаждение галлия в кремнии происходит при дозах свыше 114 [ионов / см^2], что могло бы объяснить значительные оптические потери. Однако, оптическое поглощение наблюдается и на меньших значениях доз при которых в приповерхностных слоях не обнаружен галлий.

Нагревание кремния при температуре 800 °C в течение 60 минут позволяет снизить потери поглощения в видимом диапазоне, так как при температурах выше указанной, обеспечивается снижение концентрации галлия в образце после его обработки методом ФИП.

Применение термического окисления позволяет существенно улучшить оптические характеристики образца. Исследуемый образец был подвергнут термическому окислению при температуре 1100 °C, в сухой атмосфере в течение 24 минут. В соответствии с моделью Массуда, толщина оксида по должна составить 76 нм.

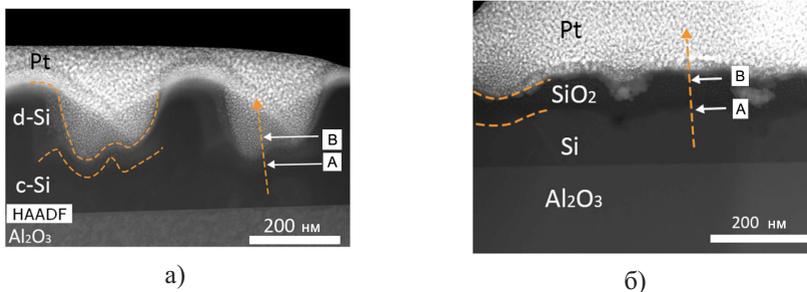


Рис. 8 — ПЭМ изображения поперечного сечения наноструктуры: а) до термического окисления б) после термического окисления

Просвечивающая микроскопия с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии обеспечила путем регистрации концентрационного профиля распределения химических элементов получение информации об имплантации ионов галлия в наноструктуре при изготовлении методом ФИП в монокристаллическом кремнии в структуре КНС. Метод также позволил количественно измерить толщину нарушенного слоя. На Рис 8 (а, б) представлены изображения наноструктуры до и после термического окисления, соответственно. Желтые линии соответствуют положению границ Si–SiO₂, Al₂O₃–Si. Стрелка на обоих рисунках указывает направление сканирования, точки А и В – начальное и конечное положение, соответственно.

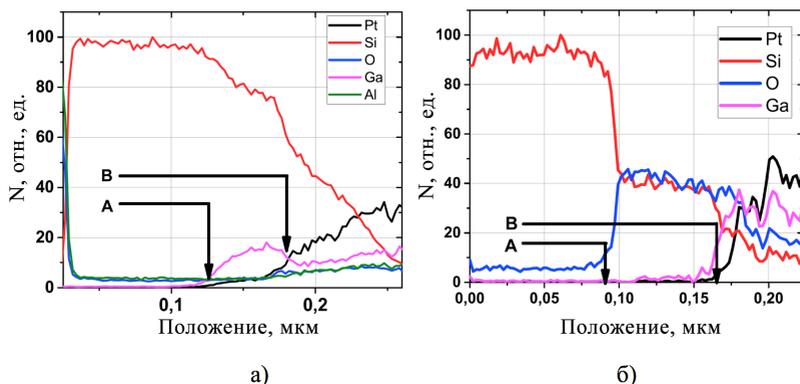


Рис. 9 – Концентрационный профиль распределения химических элементов вдоль заданной линии: а) после изготовления наноструктуры в кремнии методом ФИП, б) после термического окисления.

Применив картирование образца методами РСМА после изготовления наноструктуры методом ФИП, было установлено наличие аморфного кремния (Рис 9), обладающего низким пропусканием в видимом диапазоне света. Полученная информация о толщине нарушенного слоя (до 70 нм) предоставила возможность оценить необходимое время продолжительности процесса термического окисления ФИП-обработанного образца в специальной печи в соответствие с моделью Массуда.

Методами ПЭМ установлено, что после термического окисления в течение 24 мин в атмосфере воздуха наибольшая часть нарушенного слоя кремния была трансформирована в SiO₂.

В разделе 4.2 диссертации описаны результаты экспериментов по измерению оптических характеристик до и после термического окисления (Рис. 10 а,б), подтверждающие повышение прозрачности кремния в КНС после термического окисления.

Эксперименты по измерению оптических параметров структуры КНС выполнены А. А. Ежовым (Центр коллективного пользования МГУ им.

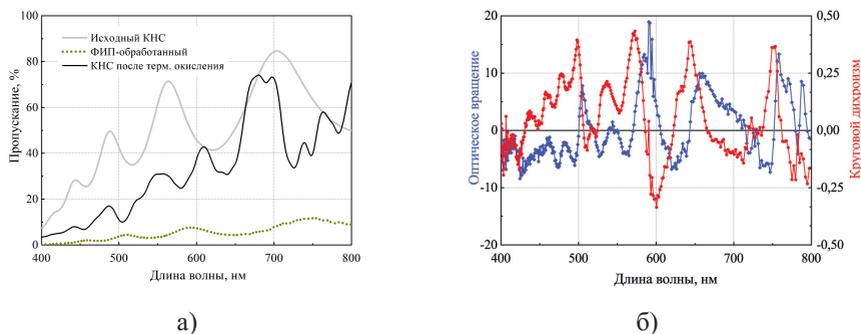


Рис. 10 — Результаты оптической эллипсометрии от образца КНС: а) спектры оптического пропускания (б) график измеренного кругового дихроизма (КД) и оптического вращения (ОВ).

М.В. Ломоносова) на эллипсометре Uvisel 2 (Horiba Jobin-Yvon, "HORIBA Scientific Ltd.)

В **пятой главе** рассмотрена задача определения рельефа хиральных фотонных наноструктур в КНС, решаемая методами РЭМ-ФИП трехмерной реконструкции. Реконструкция выполнена для изготовленных ФИП наноструктур до и после термического окисления. Комплекс методов трехмерной реконструкции на базе двулучевого микроскопа, программ и скриптов позволяет проводить исследование образца с высоким для РЭМ разрешением исследуемого объема образца, создавая трехмерные модели на основе полученных серий РЭМ изображений, а также дополнить полученной АСМ-топографию (**раздел 5.2** диссертации) поверхности кремния до термического окисления образца [А5, А6].

В **разделе 5.3** описана процедура трехмерной реконструкции исследуемой структуры, включающая следующие этапы: На первом этапе производится очистка образца с помощью плазмы (смесь аргон-кислород в пропорции 1:1). Затем, в микроскопе производится осаждение платины из металл-органического прекурсора: с помощью электронного пучка напыляется защитный слой из платины до 100 нм, а затем, при помощи ФИП происходит осаждение слоя платины до 200 нм. Все операции выполняются в автоматическом режиме.

На втором этапе производится регистрация серии изображений в РЭМ. Для повышения контраста используется внутрилинзовый детектор Т2, что позволяет улучшить качество последующей обработки изображений. С шагом в 10 нм выполняется травление ФИП для получения информации о серии поперечных срезов фокусированным ионным пучком (1 нА, 30 кВ) на глубину до 2 мкм. По завершении каждого шага, сохраняется изображение РЭМ.

Третий этап реконструкции выполняется в программе "Avizo". Для получения трехмерного изображения, требуется скорректировать положение каждого последующего изображения РЭМ в серии относительно предыдущего с применением метода МНК и пороговой сегментации (Рис 11, а, б). Затем

производится дополнительная настройка контраста и яркости изображений в серии.

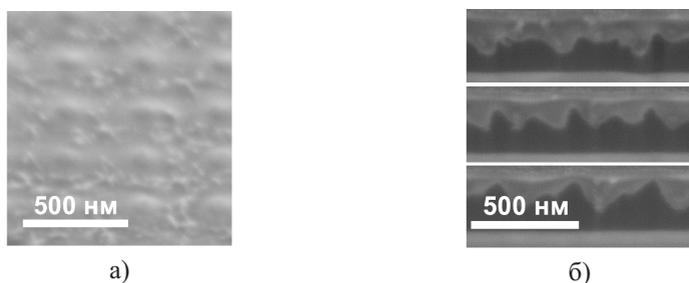


Рис. 11 — Хиральная наноструктура в кремнии после термического окисления: а) РЭМ изображение фрагмента поверхности наноструктуры под углом 52° , б) три последовательных РЭМ изображения поперечных сечений наноструктуры под углом 52° , используемых для трехмерной реконструкции.

На четвертом этапе выполнено сопоставление изображений и материалов образца. Известно, что исследуемый образец представляет структуру кремний-на-сапфире (КНС). Слои структуры сегментируются для исследуемого объема, определяется рельеф поверхности и приповерхностных слоев.

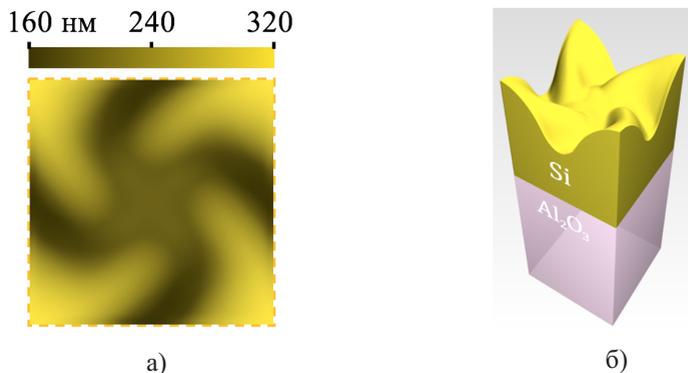


Рис. 12 — Рельеф элемента массива хиральных наноструктур, изготовленных ФИП в КНС: а) Рельеф поверхности наноструктуры по данным АСМ микроскопии, б) трехмерная модель изготовленной наноструктуры

В результате обработки изображений формируется трехмерная модель, позволяющая сделать выводы о целостности слоев и форме наноструктуры после термического окисления: сохранена хиральность и симметрия наноструктуры (Рис 13).

Результаты трехмерной реконструкции методами РЭМ и ФИП (Рис. 13) позволяют сделать вывод о сохранении хиральной формы наноструктуры

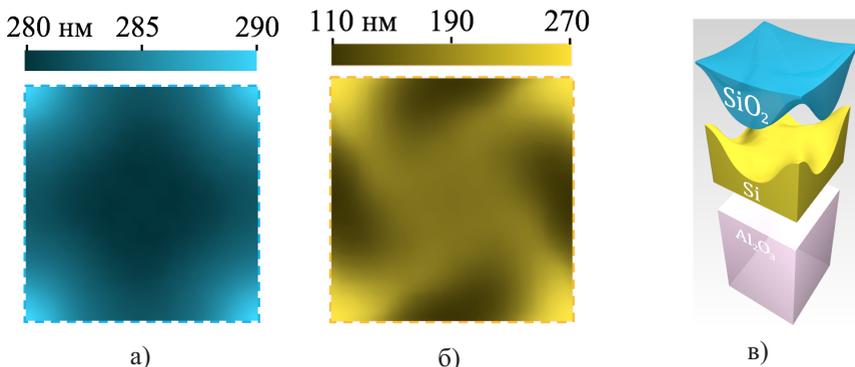


Рис. 13 — Рельеф элемента массива хиральных наноструктур, изготовленных ФИП в КНС после термического окисления: а) рельеф поверхности наноструктуры - SiO_2 (данные ФИП-томографии), б) топография - Si -слоя наноструктуры (данные ФИП-томографии), в) трехмерная модель всей наноструктуры

после термического окисления при заданных временных и температурных параметрах. Ценность полученных результатов заключается в возможности использования созданных методами трехмерной реконструкции трехмерных моделей слоев образца в задачах численного моделирования. Современные методами просвечивающей электронной микроскопии предоставляют детальную информацию об отдельных поперечных сечениях исследуемого объекта в высоком разрешении, АСМ-карты поверхности образца позволяют определять топографию поверхности исследуемых наноструктур. Трехмерная реконструкция дополняет перечисленные методы, позволяя получить информацию об отдельных слоях в заданном объеме. В разделе 5.4 приведены результаты оптической диагностики наноструктур в КНС.

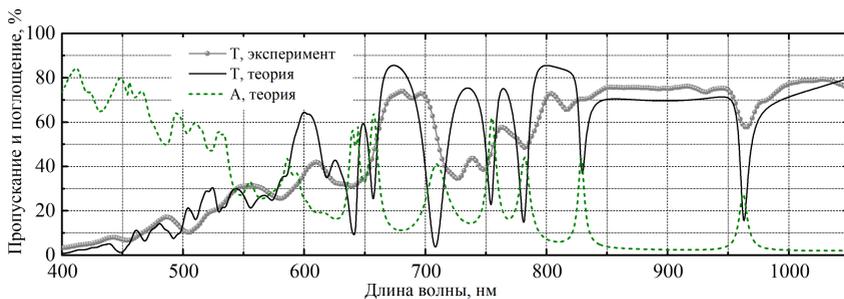


Рис. 14 — Оптические спектры пропускания хиральных наноструктур в КНС

Из Рис. 14 можно сделать вывод о хорошей согласованности между измеренными и теоретическими спектрами пропускания и поглощения для

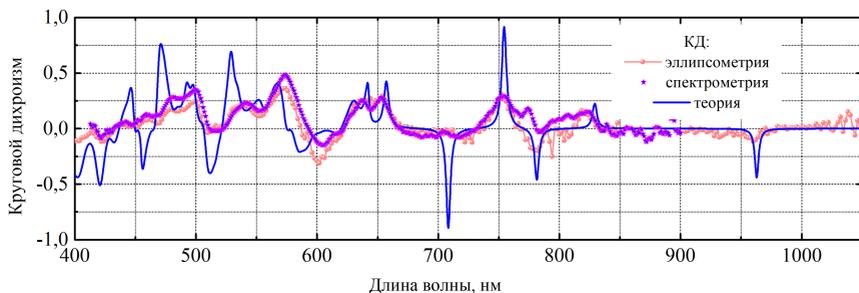


Рис. 15 — Измеренный круговой дихроизм хиральных наноструктур в КНС и теория

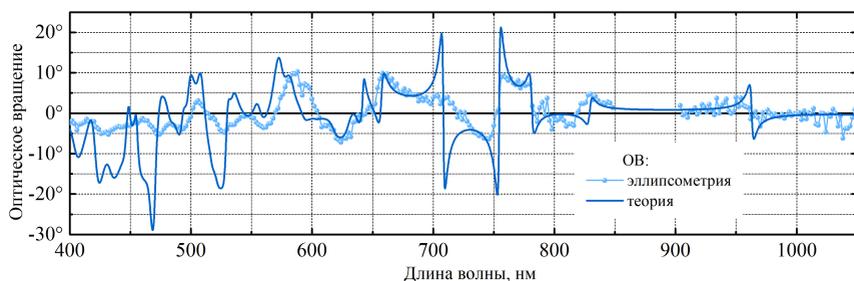


Рис. 16 — Измеренное оптическое вращение хиральных наноструктур в КНС и теория

хиральных наноструктур в КНС и применимости полученных трехмерных моделей для теоретических расчетов с помощью численных методов.

На Рис. 16 показано оптическое вращение (20°) и круговой дихроизм (-0.3), возникающий для длины волны 575 нм и пропускании на уровне 0.5–0.8. Таким образом, структура после термического окисления действительно сочетает высокую прозрачность с высоким оптическим вращением и круговым дихроизмом в видимом диапазоне. Полученные данные оптической диагностики подтверждают эффективность термического окисления для решения задачи повышения прозрачности хиральных фотонных наноструктур в видимом диапазоне светового спектра (относительно значений исходного образца), а также оптических характеристик изготовленных и исследуемых образцов КНС — показателей оптического вращения и кругового дихроизма.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем: Применение комплекса методов на основе фокусированного ионного пучка, дополненного прецизионным контролем предварительно подготовленными цифровыми шаблонами, обеспечивает возможность изготовления фотонных наноструктур для видимого диапазона

светового спектра, обладающих уникальными оптическими характеристиками. Результаты исследования показали применимость предложенного подхода профилирования поверхности благородных металлов и полупроводников в нанометровом масштабе для промышленного изготовления оптических метаматериалов, характеризующихся следующими показателями:

1. Для симметрии 4 порядка, в свободноподвешенных пленках серебра – оптическое вращение до 90° и круговой дихроизм до 0,9 отн. ед. для $\lambda = 450 \pm 0,5$ нм.
2. Для симметрии 3 порядка, в тонкой пленке серебра на подложке из стекла – круговой дихроизм до 0,7 отн. ед. для $\lambda = 440 \pm 0,5$ нм.
3. Для симметрии 6 порядка, в тонкой пленке серебра на подложке из стекла – круговой дихроизм до 0,7 отн. ед. для $\lambda = 380 \pm 0,5$ нм.
4. Для симметрии 4 порядка, в эпитаксиальной структуре кремний-на-сапфире (КНС), после термического окисления – оптическое пропускание до 74% (для $\lambda = 660 \pm 0,5$ нм); круговой дихроизм до 0,5 отн. ед. для $\lambda = 460 \pm 0,5$ нм.

Исследование влияния имплантации галлия при использовании ФИП для обработки эпитаксиальных структур кремний-на-сапфире и предложенный технологический подход к уменьшению нарушенного слоя в кремнии с сохранением симметрии наноструктур обладают высоким прикладным потенциалом при изготовлении новых функциональных фотонных метаматериалов на основе кремния. Используемые методы повышения оптической прозрачности путем термического окисления с сохранением симметрии изготовленных наноструктур позволяют внести вклад в решение широкого спектра практических задач в современной фотонике.

Отдельно следует отметить, что впервые методами ФИП-томографии определен рельеф хиральных фотонных наноструктур в платформе КНС в виде трехмерной модели. На основе модели получены теоретические расчеты оптических спектров пропускания, поглощения, кругового дихроизма и оптического вращения, которые хорошо согласуются с экспериментально измеренными показателями наблюдаемых оптических характеристик изготовленного метаматериала.

Основные результаты работы могут быть сформулированы следующим образом:

1. Предложен комплекс методов разработки, изготовления и исследования хиральных фотонных наноструктур: фокусированный ионный пучок, растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновский микроанализ и трехмерная реконструкция на основе ФИП-томографии.
2. Для формирования цифровых шаблонов прецизионного управления ФИП подготовлен программный код на языке MATLAB, обеспечивающий генерацию непосредственно цифровых шаблонов, содержащих информацию о пространственных координатах и соответствующего

- времени экспозиции (параметр *dwelltime*), а также — визуализацию трехмерных моделей изготавливаемых наноструктур и возможность сравнения моделей с результатами ФИП-томографии.
3. Определены оптимальные параметры ФИП-литографии единичных наноструктур и их двумерных массивов в тонких слоях серебра и эпитаксиальных структурах КНС с помощью ФИП.
 4. Методом ФИП изготовлены: щелевые решетки в свободноподвешенных пленках из серебра; массивы хиральных фотонных наноструктур в тонких свободноподвешенных серебряных пленках и на подложке из стекла.
 5. Методами РЭМ исследованы изготовленные щелевые решетки в свободноподвешенных пленках из серебра; массивы хиральных фотонных наноструктур симметрии 4 порядка в тонких свободноподвешенных серебряных пленках и симметрии 3,4 и 6 порядка на подложке из стекла.
 6. Методом ФИП изготовлены хиральные фотонные наноструктуры симметрии 4 порядка в кремнии в эпитаксиальной структуре КНС.
 7. Методами РЭМ и ПЭМ выполнены исследования изготовленных в эпитаксиальной структуре КНС методом ФИП хиральных фотонных наноструктур.
 8. Предложен способ повышения оптической прозрачности ФИП-обработанного кремния с помощью термического окисления образца в атмосфере сухого воздуха.
 9. Методом ФИП-томографии определен рельеф хиральных фотонных наноструктур, полученные трехмерные модели применены в последующем численном моделировании, которое демонстрирует хорошую согласованность с экспериментально измеренными оптическими спектрами.

Публикации автора по теме диссертации

- A 1. Implications of the causality principle for ultra chiral metamaterials / M. V. Gorkunov [и др.] // *Scientific Reports*. — 2015. — Март. — Т. 5, № 1.
- A 2. Extreme optical activity and circular dichroism of chiral metal hole arrays / M. V. Gorkunov [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Июнь. — Т. 104, № 22. — С. 221102.
- A 3. FIB-fabricated complex-shaped 3D chiral photonic silicon nanostructures / O. ROGOV [и др.] // *Journal of Microscopy*. — 2017. — Окт. — Т. 268, № 3. — С. 254–258.
- A 4. *Kondratov, A.* AFM reconstruction of complex-shaped chiral plasmonic nanostructures / A. Kondratov, O. Rogov, R. Gainutdinov // *Ultramicroscopy*. — 2017. — Окт. — Т. 181. — С. 81–85.

- A5. Extreme optical chirality of plasmonic nanohole arrays due to chiral Fano resonance / A. V. Kondratov [и др.] // *Physical Review B*. — 2016. — Май. — Т. 93, № 19.
- A6. Chiral visible light metasurface patterned in monocrystalline silicon by focused ion beam / M. V. Gorkunov [и др.] // *Scientific Reports*. — 2018. — Авг. — Т. 8, № 1.

Список тезисов конференций

- 1. Optical activity and circular dichroism of 3D-chiral holes: Symmetry, causality, reciprocity and reversibility aspects / M. V. Gorkunov [и др.] // 2014 8th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics. — IEEE, 08.2014.
- 3. *Рогов, О. Ю.* Ионная литография хиральных оптических наноструктур / О. Ю. Рогов, В. В. Артемов, М. В. Горкунов // XXV Российская конференция по электронной микроскопии (РКЭМ - 2014). Т. 2. — 2014. — С. 354–358.
- 4. Plasmonic nature of extreme optical chirality of subwavelength hole arrays / A. V. Kondratov [и др.] // 2015 9th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics (METAMATERIALS). — IEEE, 09.2015.
- 2. Fabrication of complex shape 3D photonic nanostructures by FIB lithography / O. Y. Rogov [и др.] // 2015 IEEE Nanotechnology Proceedings (IEEE-NANO). — IEEE, 07.2015.
- 5. Plasmonic hole arrays with extreme optical chirality in linear and nonlinear regimes / M. V. Gorkunov [и др.] // *Metamaterials X* / под ред. A. D. Boardman [и др.]. — SPIE, 04.2016.
- 6. Реконструкция формы хиральных плазмонных наноструктур по данным АСМ / О. Рогов [и др.] // XXVI Российская конференция по электронной микроскопии. Т. 2. — ИПТМ РАН. 06.2016. — С. 282–284.

Список литературы

- 1. Chirality detection of enantiomers using twisted optical metamaterials / Y. Zhao [и др.] // *Nature Communications*. — 2017. — Янв. — Т. 8. — С. 14180.
- 2. *Cai, W.* Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications / W. Cai, V. Shalaev. — Springer, 2009.
- 3. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation / J. A. Schuller [и др.] // *Nature Materials*. — 2010. — Февр. — Т. 9, № 3. — С. 193–204.

4. Giant optical nonlinearity of a single plasmonic nanostructure / P. N. Melentiev [и др.] // *Optics Express*. — 2013. — Июнь. — Т. 21, № 12. — С. 13896.
5. Giant Optical Activity in Quasi-Two-Dimensional Planar Nanostructures / M. Kuwata-Gonokami [и др.] // *Physical Review Letters*. — 2005. — Ноябрь. — Т. 95, № 22.
6. Plasmonic nanoresonators for high-resolution colour filtering and spectral imaging / T. Xu [и др.] // *Nature Communications*. — 2010. — Август. — Т. 1, № 5. — С. 1–5.
7. *Bergman, D. J.* Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation: Quantum Generation of Coherent Surface Plasmons in Nanosystems / D. J. Bergman, M. I. Stockman // *Physical Review Letters*. — 2003. — Январь. — Т. 90, № 2.
8. Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus / N. Liu [и др.] // *Nature Materials*. — 2011. — Май. — Т. 10, № 8. — С. 631–636.
9. *Brolo, A. G.* Plasmonics for future biosensors / A. G. Brolo // *Nature Photonics*. — 2012. — Ноябрь. — Т. 6, № 11. — С. 709–713.
10. Nonlinear polymer/quantum dots nanocomposite for two-photon nanolithography of photonic devices / K. A. Abrashitova [и др.] // *Advanced Fabrication Technologies for Micro/Nano Optics and Photonics X* / под ред. G. von Freymann, W. V. Schoenfeld, R. C. Rumpf. — SPIE, 02.2017.
11. *Hawkeye, M. M.* Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films / M. M. Hawkeye, M. J. Brett // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 2007. — Т. 25, № 5. — С. 1317.
12. Fabrication of parabolic Si nanostructures by nanosphere lithography and its application for solar cells / S.-E. Cheon [и др.] // *Scientific Reports*. — 2017. — Август. — Т. 7, № 1.
13. Metasurface-based broadband hologram with high tolerance to fabrication errors / X. Zhang [и др.] // *Scientific Reports*. — 2016. — Январь. — Т. 6, № 1.
14. Novel Self-shrinking Mask for Sub-3 nm Pattern Fabrication / P.-S. Yang [и др.] // *Scientific Reports*. — 2016. — Июль. — Т. 6, № 1.
15. *Vala, M.* Multiple beam interference lithography: A tool for rapid fabrication of plasmonic arrays of arbitrary shaped nanomotifs / M. Vala, J. Homola // *Optics Express*. — 2016. — Июнь. — Т. 24, № 14. — С. 15656.
16. Scalable focused ion beam creation of nearly lifetime-limited single quantum emitters in diamond nanostructures / T. Schröder [и др.] // *Nature Communications*. — 2017. — Май. — Т. 8. — С. 15376.

17. The effect of tarnish on extraordinary optical transmission of silver subwavelength slit gratings / M. V. Gorkunov [и др.] // 2013 7th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics. — IEEE, 09.2013.
18. Focused-Ion-Beam Nanofabrication of Near-Infrared Magnetic Metamaterials / C. Enkrich [и др.] // *Advanced Materials*. — 2005. — Ноябрь. — Т. 17, № 21. — С. 2547–2549.
19. The study of Ga FIB implanting crystal silicon and subsequent annealing / Y. Xiao [и др.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2013. — Июль. — Т. 307. — С. 253–256.
20. *Growth of Crystals* / под ред. E. I. Givargizov. — Springer US, 1987.
21. *Rubanov, S.* FIB-induced damage in silicon / S. Rubanov, P. R. Munroe // *Journal of Microscopy*. — 2004. — Июнь. — Т. 214, № 3. — С. 213–221.
22. Gold helix photonic metamaterials: A numerical parameter study / J. K. Gansel [и др.] // *Optics Express*. — 2010. — Янв. — Т. 18, № 2. — С. 1059.
23. Triple-helical nanowires by tomographic rotatory growth for chiral photonics / M. Esposito [и др.] // *Nature Communications*. — 2015. — Март. — Т. 6, № 1.
24. *Wegener, M.* Shaping optical space with metamaterials / M. Wegener, S. Linden // *Physics Today*. — 2010. — Окт. — Т. 63, № 10. — С. 32–36.
25. *Schäferling, M.* Chiral Nanophotonics: Chiral Optical Properties of Plasmonic Systems (Springer Series in Optical Sciences) / M. Schäferling. — Springer, 2016.